

甘油制备及其在生物基聚氨酯泡沫塑料合成中的应用研究进展

刘利威¹ 常 春^{1,2*} 戚小各¹ 白 净^{1,2} 李 攀^{1,2} 陈俊英^{1,2}

(1. 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001; 2. 河南省杰出外籍科学家工作室, 郑州 450001)

摘 要 甘油是一种的重要化工原料, 广泛应用于国民生活中的各个领域。根据生产工艺的不同, 甘油可分为天然甘油、发酵甘油和合成甘油。介绍了甘油的制备方法, 综述了甘油在合成新型生物基聚氨酯高分子材料中的应用, 同时对甘油生物基聚氨酯泡沫塑料发展前景进行了展望。

关键词 甘油, 多元醇, 聚氨酯泡沫塑料

Progress in the preparation of glycerol and its application in bio-based polyurethane foams synthesis

Liu Liwei¹ Chang Chun^{1,2} Qi Xiaoge¹ Bai Jing^{1,2} Li Pan^{1,2} Chen Junying^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001;
2. Henan Center for Outstanding Overseas Scientists, Zhengzhou 450001)

Abstract Glycerol is an important chemical raw material, which is widely used in various fields of national life. According to different production processes, glycerol can be classified into natural glycerol, fermented glycerol, and synthetic glycerol. The preparation methods of glycerol were briefly introduced, and reviewed the application of glycerol in novel bio-based polyurethane polymer materials. At the same time, the development prospect of glycerol bio-based polyurethane foams was prospected.

Key words glycerol, polyol, polyurethane foams

甘油学名丙三醇, 因有甜味故被称为甘油。纯净的甘油是一种无色、无味的黏稠液体, 水溶性好, 无毒, 可与水以任何比例相溶, 但不溶于苯、四氧化碳以及挥发油和不挥发油^[1]。目前甘油的生产方法主要有 3 种: (1) 从天然油脂中提取甘油, 这种方法也是甘油的主要来源; (2) 以淀粉或糖类为原料, 通过微生物发酵生产甘油; (3) 以石油化工产品为原料, 用化学方法合成甘油。作为一种重要的化工原料, 甘油的用途十分广泛, 主要应用于塑料、医药、国防、涂料、化妆品、纺织、食品和印染等领域^[2]。

聚氨酯是一种用途广泛的高分子材料。近年来, 随着石油资源的日益匮乏以及应用过程中带来的环境问题, 利用传统的石油基多元醇生产聚氨酯泡沫塑料的经济和环境成本越来越高, 于是研究者纷纷将目光投向来源广泛、价格便宜、绿色环保的生

物基多元醇。据报道, 生物基多元醇与石油基多元醇相比能耗降低 23%, 非可再生资源消耗降低 61%, 向大气排放的温室气体减少 36%, 使用 1 kg 生物基聚氨酯能够减排二氧化碳 1.2 kg^[3]。

由于甘油本身是一种多元醇, 且可以与植物油、秸秆、糖类等生物质反应生成聚酯/聚醚多元醇, 因此以甘油为原料生产生物基聚氨酯泡沫塑料已成为聚氨酯研究领域的一个重要方向。笔者综述了甘油的制备方法及其在生物基聚氨酯泡沫塑料合成中的应用, 以为甘油的生产和高附加值利用提供新的思路。

1 甘油的制备方法

1.1 天然甘油的制备

1.1.1 皂化法

皂化甘油主要通过天然油脂与 NaOH 发生皂

基金项目: 河南省杰出外籍科学家工作室生物质资源加工与高效利用(GZS2018004)

作者简介: 刘利威(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物基高分子材料研究工作。

联系人: 常春(1973-), 男, 博士, 教授, 主要从事生物质能源化研究工作。

化反应得到^[4]。皂化反应的产物分为上下 2 层:上层为脂肪酸钠层,主要成分为脂肪酸钠和少量的甘油;下层为废碱液层,主要包括甘油、无机盐以及未反应的 NaOH 和少量的有机杂质。皂化甘油品质较好,拥有一定的市场占有率。近年来由于受其他洗涤剂的冲击,肥皂的年产量逐渐下降,皂化甘油的产量也随之下降。尽管如此,皂化甘油仍是甘油的一种重要来源。

1.1.2 酯交换法

酯解甘油主要通过油脂和醇类发生酯交换反应得到,其主要来源于生物柴油的副产物。制备生物柴油的主要方法有混合法、微乳法、热解法和酯交换法,其中酯交换法的应用最为广泛。酯交换法是利用低碳醇与动植物油中的脂肪酸甘油酯在催化剂的作用下进行酯交换反应,以生成脂肪酸甲酯和甘油。从理论上讲,一分子甘油三酯与三分子甲醇反应可以生成一分子甘油和三分子脂肪酸甲酯。但实际上酯交换反应过程是一步一步发生的^[5-6]。

近年来,随着全球能源短缺和环境问题的日益突出,生物柴油的生产在全球范围内迅速升温,生产规模不断扩大。作为生物柴油副产物的粗甘油的产量也随之增加,每生产 1t 生物柴油大约会产生 0.1t 的粗甘油,生物柴油副产甘油已成为甘油的一种重要来源。随着生物柴油的规模化生产,未来生物柴油副产甘油的市场份额将会进一步扩大。

1.1.3 水解法

油脂水解得到的主要产物是硬脂酸、油酸等酯化产品以及作为副产物的稀甘油溶液,不同的油脂、不同的水解方法得到的甘油浓度不同。近年来,我国脂肪酸工业得到了快速的发展,年生产能力逐步提高,脂肪酸副产甘油已成为我国甘油的主要来源。目前常用的水解方法有常压水解法、中压水解法、高压水解法和脂肪酶水解法^[7]。

1.2 发酵甘油的制备

发酵甘油的生产已有近百年历史,德国从 1914 年即开始采用糖发酵生产甘油。我国发酵法生产甘油的研究始于 20 世纪 50 年代中期,经过多年的发展,发酵水平有了很大的提高,使用的原料也由最初的糖蜜改为淀粉质原料,生产工艺也由传统的酿酒酵母发酵法发展为耐高渗压发酵法,甘油发酵研究进入了更深层次^[8]。尽管目前发酵甘油的产量还不能与其他方法生产的甘油相提并论,但是由于发酵甘油具有原料来源方便、设备简单、产品中有害杂质少的特点,因此发酵法制备甘油具有广阔

的发展前景。

1.3 合成甘油的制备

化学法合成甘油是以石油裂解所得的丙烯为原料,合成甘油的制备方法可以分为丙烯氯化法、丙烯氧化法和丙烯过醋酸法^[9-10]。

1.3.1 丙烯氯化法

丙烯氯化法是合成甘油中最重要的生产方法,约占合成甘油产量的 80%。丙烯氯化法的生产流程主要分为以下 4 步:首先,将丙烯高温氯化成氯丙烯;其次,把氯丙烯次氯酸化生成二氯丙醇;再次,将二氯丙醇皂化得到环氧氯丙烷;最后,将环氧氯丙烷水解成甘油。虽然丙烯氯化法应用时间长,生产技术成熟,但是由于受到环氧氯丙烷装置的制约,其发展空间较小。

1.3.2 丙烯氧化法

丙烯氧化法合成甘油工艺分以下 3 步:首先,将丙烯和水蒸汽的混合气体以及氧气通入反应器,在氧化铜的催化作用下生成丙烯醛;其次,用异丙醇还原丙烯醛生成丙烯醇,丙烯醇经分离提纯后与过氧化氢水溶液一起进入丙烯醇羟基化反应器,在三氧化钨催化作用下生成缩水甘油;最后,在过量水的作用下使缩水甘油发生水解反应生成甘油。对生成的甘油溶液进行浓缩、精制可得到纯度较高的甘油。

1.3.3 丙烯过醋酸法

丙烯过醋酸法合成甘油的步骤如下:将丙烯与过醋酸发生氧化反应制得环氧丙烷并迅速将环氧丙烷分离,因为环氧丙烷与过醋酸可以进一步发生反应。在温度 250~300℃、压力 0.1~0.76MPa 条件下,环氧丙烷在磷酸锂的催化作用下生成丙烯醇,丙烯醇与过醋酸反应生成缩水甘油。缩水甘油再经水解生成甘油,继续浓缩、精制可得到高纯度的甘油。该方法反应速度快,操作简单,收率大于 96%,且废水、废气容易处理,是未来合成甘油的发展方向之一。

2 甘油在生物基聚氨酯泡沫塑料合成中的应用

甘油作为一种重要的化工产品和中间体,可用于制备多种化工产品,如可以通过还原加氢反应制备 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇;甘油还可以与其他物质反应生成环氧氯丙烷、甘油醛、甘油酸、二羟基丙酮、羟基丙酮酸和甘油酯等^[11]。此外,甘油的新用途是作为聚醚/聚酯的一种成分,用于制造聚氨酯泡沫塑料。

目前,生物基聚氨酯泡沫塑料的研究方向主要是利用生物基多元醇部分或者是完全替代石油基多元醇。在聚氨酯泡沫材料领域,对生物质的研究主要集中在淀粉、植物油、木质素、木材和农作物废弃物方面,根据制备原理一般可以分为两大类:(1)将生物质降解制备多元醇;(2)通过一系列反应将生物质连接到多元醇上以制备生物基多元醇^[12]。由于甘油本身就是一种三羟基多元醇,且来源广泛、价格低廉,故工业上常用甘油作为液化剂/醇解剂生产生物质多元醇和聚氨酯泡沫塑料。

2.1 甘油液化木质纤维素制备聚氨酯泡沫塑料

纤维素、木质素和半纤维素是植物纤维的 3 种主要成分。其中纤维素是由脱水 D-吡喃式葡萄糖单元通过相邻糖单元的 1 位和 4 位之间的 β -苷键连接而成的线性高分子聚合物,是优良的生物降解材料。与纤维素相比,半纤维素的分子链非常短,并且含有支链,是由单一或者多种不同的糖单元构成的。木质素是含量仅次于纤维素的天然高分子材料,木质素不像纤维素有固定的结合形式,一般认为木质素的基本结构单元是带有苯丙烷的多羟基化合物基团,结构单元通过 C—C 化合键和 C—O—C 化合键形成了无规定型的高分子聚合物^[13-14]。

以粗甘油作为液化剂处理植物纤维可以得到植物纤维的醇解产物,由于植物纤维的分子结构和多元醇液化剂中均含有羟基结构,因此液化后的醇解产物可以与异氰酸酯反应制备性能优良且具有生物降解功能的聚氨酯材料。Hu 等^[15]对使用粗甘油液化大豆秸秆生产生物多元醇和聚氨酯泡沫塑料的可行性进行了研究。结果表明,在优选条件下,生物多元醇的羟值为 $440 \sim 540 \text{ mgKOH/g}$,酸值低于 5 mgKOH/g ,黏度为 $16 \sim 45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。生产的聚氨酯泡沫塑料密度为 $0.033 \sim 0.037 \text{ g/cm}^3$,抗压强度为 $148 \sim 227 \text{ kPa}$ 。由此证明,粗甘油可用于液化木质纤维素生产生物多元醇和制备聚氨酯泡沫塑料,生产的生物多元醇和聚氨酯泡沫塑料性能优异。Zhang 等^[16]以甘油和聚乙二醇为液化剂、花生壳为原料,成功制备了聚氨酯泡沫塑料。测试结果表明,聚氨酯泡沫塑料的平均密度约为 57.94 kg/m^3 、平均收缩率仅为 1.20% 、平均抗压强度达 190.0 kPa ,与 Yan 等^[17]以甘油和乙二醇液化玉米秸秆制得的聚氨酯泡沫塑料相比,具有更加优异的性能。

2.2 甘油液化蔗糖、淀粉制备聚氨酯泡沫塑料

近年来,将蔗糖用于合成聚醚多元醇逐渐受到关注。高纯度的蔗糖是含有 8 个羟基的多元醇,可

用于生产多种化工产品,特别是在高分子材料领域得到广泛应用。蔗糖的双环结构使聚氨酯泡沫塑料具有良好的热稳定性和外型稳定性,高质量和高纯度的蔗糖是一种理想的制备聚氨酯泡沫塑料的原料。淀粉属于多糖类化合物,是目前应用广泛的一类可生物降解天然高分子。按照结构的不同,淀粉可分为支链淀粉和直链淀粉两大类,其中用于制备可生物降解材料的多为直链淀粉。直链淀粉不宜单独作为降解材料使用,常将其液化,生成含有多羟基的物质,再用于合成聚氨酯泡沫塑料^[18]。

在 Yao 等^[19]的研究基础上,黄元波等^[20]以聚乙二醇-400 (PEG-400) 和甘油为混合液化剂 (PEG400 与甘油质量比为 7:3)、硫酸为催化剂,对玉米淀粉制备聚醚多元醇液化工艺进行了研究。结果表明,在玉米淀粉与液化剂质量比为 1:6,硫酸用量为液化剂质量的 3% ,液化时间为 25 min ,液化温度为 150°C 的条件下,制备的玉米淀粉液化率高达 98.0% ,聚醚多元醇的羟值达到 447.0 mgKOH/g 。张雪旺等^[21]对蔗糖型聚醚多元醇以及淀粉改性聚氨酯泡沫塑料的性能进行了研究。结果表明,蔗糖型聚醚具有较高的羟值和较好的相对分子质量分布 (平均相对分子质量为 1236,分布指数仅为 1.0055),以蔗糖为原料合成的聚醚多元醇具有较高的反应活性。淀粉改性的聚氨酯泡沫塑料为共聚物,是一种无定型非晶态结构,淀粉的配比含量对聚氨酯泡沫塑料结构性能有着直接影响。

2.3 甘油与植物油混合制备聚氨酯泡沫塑料

植物油是最早用于制备生物可降解型低聚多元醇的原料之一,植物油的主要成分是脂肪酸甘油酯等不饱和脂肪酸,这些不饱和脂肪酸甘油酯是由油酸、亚油酸和亚麻酸等不饱和酸与甘油结合而成。国外对植物油多元醇的研究起步较早,其中使用较多的植物油有大豆油、棕榈油、菜籽油等。这些植物油可以通过羟基改性法、臭氧分解法、环氧化-开环法、加氢甲酰化-还原法和酯交换法等生产多元醇,其中酯交换法是一种使用广泛且较为环保的方法^[22-23]。

Jayavani 等^[24]利用酯交换反应,在 CaO 催化剂的作用下,将粗甘油分别与 2 种非食用植物油(大枫子油和月桂油)混合,成功制备了聚酯多元醇。Echeverri 等^[25]研究了甘油中的杂质对大豆油甘油解过程的影响。结果表明:与纯甘油相比,粗甘油在低温 ($160 \sim 180^\circ\text{C}$) 条件下的甘油解速率较低;温度超过 200°C 时,反应速度明显加快。Ibrahim 等^[26]

以蓖麻油为原料、粗甘油为醇解剂,制备了生物基聚氨酯薄膜。通过对聚氨酯薄膜的性能进行表征,发现该薄膜具有高度的非晶性,且薄膜的玻璃化转变温度仅为 -15.8°C ,热稳定性可达 259°C ,碘化锂加入量为30%(质量分数)时,聚氨酯泡沫薄膜的电导率达到 $1.42 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 。测试结果表明,蓖麻油基聚氨酯薄膜具有良好的性能,可作为多聚电解质的载体。

2.4 粗甘油制备聚氨酯泡沫塑料

近年来,以粗甘油为唯一原料采用热转化的方法生产多元醇日益受到关注。热转化法使用的粗甘油多来源于油脂在水解和醇解生产脂肪酸和生物柴油时所产生的副产品。Hu等^[27]对5种生物柴油衍生粗甘油样品进行了物理和化学表征。分析结果表明:所有粗甘油样品均含有甘油、肥皂、甲醇、脂肪酸甲酯、水、甘油酯、游离脂肪酸和灰分,但不同样品中各组分比例差别很大,这可能是由于不同工厂采用不同的生产工艺所导致的。Li等^[28]以粗甘油作为唯一原料,在不添加额外催化剂和其他试剂的条件下,采用一锅法成功制备出环境友好的生物基多元醇并对其发泡机理进行了研究。发泡实验表明,与预处理粗甘油相比,生物基多元醇明显改善了细胞形态,具有更小的平均泡孔尺寸和更低的热导率。该研究进一步表明了粗甘油作为生物基多元醇的良好潜力。Cui等^[29]采用一锅法将粗甘油转化为理想的生物多元醇并合成了木材用聚氨酯胶粘剂。实验确定的最优条件为:粗甘油和脂肪酸摩尔比为1.5、温度为 220°C 、反应时间为5h。在异氰酸酯指数(NCO/OH)摩尔比为1.3的条件下,聚氨酯胶粘剂最大搭接剪切强度为36.8MPa,并且具有较为理想的化学结构和热稳定性。戚小各等^[30]以粗甘油为原料,通过热转化法合成了一种甘油基多元醇,用于制备聚氨酯泡沫塑料,并考察了甘油基多元醇含量对聚氨酯泡沫塑料性能的影响。结果表明:用甘油基多元醇替代质量分数25%的石油基聚醚多元醇,可以得到压缩强度为247kPa的聚氨酯泡沫塑料,该产品具有可比拟石油基聚氨酯泡沫塑料的优良性能^[30]。

3 结语与展望

近年来,生物柴油产业得到了快速的发展和规模化生产,作为生物柴油副产品的粗甘油其产量将会进一步提高。随着人们生活习惯的改变,肥皂市场不断萎缩,皂化甘油的产量连年下降。因此,科研

工作者将发酵法生产甘油作为努力的方向之一。在合成甘油方面,受石油原料的限制以及安全性、生产成本等问题的影响,合成甘油的生产前景不容乐观。

我国农产品资源丰富,石油能源相对匮乏,因此以粗甘油和生物质为基础的聚氨酯材料研究将是相关产业可持续发展的重要研究领域之一,也将是今后生物基聚氨酯泡沫塑料开发利用的重要研究课题。与石油基聚氨酯材料相比,甘油生物基聚氨酯泡沫塑料在物理和化学性能等方面仍有一定的差距。未来甘油生物基聚氨酯泡沫塑料的发展应注重以下内容:(1)加快以生物质甘油为原料合成新型聚酯/聚醚多元醇的基础研究;(2)对甘油生物基聚氨酯泡沫塑料进行改性研究,开发具有优良力学性能、声学性能、电学性能和化学性能的聚氨酯材料,实现对石油基聚氨酯材料的部分替代;(3)开发新型绿色、可生物降解的甘油生物基聚氨酯泡沫塑料,实现资源的绿色循环利用。

参考文献

- [1] Fluhr J W, Darlenski R, Surber C. Glycerol and the skin: holistic approach to its origin and functions[J]. *British Journal of Dermatology*, 2008, 159(1): 23-34.
- [2] Quispe C A G, Coronadoc J R, Carvalho J R J A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 475-493.
- [3] 许戈文,徐恒志.植物油改性水性聚氨酯的研究[C].水性聚氨酯行业年会.厦门:2011.
- [4] Tan H W, Abdul Aziz A R, Aroua M K. Glycerol production and its applications as a raw material: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 118-127.
- [5] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(1): 14-34.
- [6] Banković-Ilić Ivana B, Miladinović Marija R, Stamenković Olivera S, et al. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 746-760.
- [7] Habulin M, Knez E. High-pressure enzymatic hydrolysis of oil[J]. 2002, 104(7): 381-386.
- [8] 汪多仁. 发酵甘油的研发与应用进展[J]. 发酵科技通讯, 2010(2): 45-49.
- [9] 沈伟. 甘油的生产应用现状及技术开发新进展[J]. 广州化工, 2009, 37(6): 62-64.
- [10] 樊利民,王菊华,裴文. 甘油生产方法研究进展[J]. 浙江化工, 2009, 40(6): 22-25.
- [11] Olga Guerrero-Pérez M, Rosas J M, Bedia J. Recent inventions in glycerol transformations and processing[J]. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2009, 2(1): 11-21.

- [12] 张猛,李书龙,周永红.以生物质为原料制备聚氨酯泡沫塑料的研究进展[J].生物质化学工程,2007,41(5):52-56.
- [13] Zhou S, Xue Y, Sharma A, et al. Lignin valorization through thermochemical conversion: comparison of hardwood, softwood and herbaceous lignin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(12): 6608-6617.
- [14] Penkina A, Antikainen O, Hakola M, et al. Direct compression of cellulose and lignin isolated by a new catalytic treatment [J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2013, 14(3): 1129-1136.
- [15] Hu S, Wan C, Li Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw [J]. Bioresource Technology, 2012, 103(1): 227-233.
- [16] Zhang G, Zhang Q, Wu Y, et al. Effect of auxiliary blowing agents on properties of rigid polyurethane foams based on liquefied products from peanut shell [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(48): 45582.
- [17] Yan Y, Pang H, Yang X, et al. Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied corn-stalk polyol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(2): 1099-1111.
- [18] 伍胜利,朱吕民.生物降解型聚氨酯泡沫塑料用低聚多元醇的研究进展[J].聚氨酯工业,2006,21(6):14-17.
- [19] Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60: 1939-1949.
- [20] 黄元波,郑云武,郑志锋,等.玉米淀粉多元醇液化工艺研究 [J].西南林业大学学报,2011,31(1):72-74.
- [21] 张雪旺,黄科林,杨波.蔗糖型聚醚多元醇及其合成新型淀粉改性聚氨酯泡沫的性能研究[J].大众科技,2013,15(6):120-123.
- [22] Petrovic Z. Polyurethanes from vegetable oils [J]. Polymer Reviews, 2008, 48(1): 109-155.
- [23] Sawpan M A. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25: 184.
- [24] Jayavani S, Sunanda S, Varghese T O, et al. Synthesis and characterizations of sustainable polyester polyols from non-edible vegetable oils: thermal and structural evaluation [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 162: 795-805.
- [25] Echeverri D A, Cardeno F, Rios L A. Glycerolysis of soybean oil with crude glycerol containing residual alkaline catalysts from biodiesel production [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2011, 88(4): 551-557.
- [26] Ibrahim S, Ahmad A, Mohamed N S. Synthesis and characterization of castor oil-based polyurethane for potential application as host in polymer electrolytes [J]. Bulletin of Material Science, 2015, 38(5): 1155-1161.
- [27] Hu S, Luo X, Li Y. Production of polyols and waterborne polyurethane dispersions from biodiesel-derived crude glycerol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(6): 41425.
- [28] Li C, Luo X, Li T, et al. Polyurethane foams based on crude glycerol-derived biopolyols: one-pot preparation of biopolyols with branched fatty acid ester chains and its effects on foam formation and properties [J]. Polymer, 2014, 55(25): 6529-6538.
- [29] Cui S, Luo X, Li Y. Synthesis and properties of polyurethane wood adhesives derived from crude glycerol-based polyols [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 79: 67-72.
- [30] 戚小各,何玉远,常春,等.基于生物柴油副产物粗甘油的聚氨酯硬泡的制备[J].聚氨酯工业,2018,33(1):27-30.

收稿日期:2018-08-29

修稿日期:2019-09-13

工程酵母利用生物质生产 1,2,4-丁三醇

据 Metabolic Engineering 报道,日本神户大学的研究者发现了一种可持续生产 1,2,4-丁三醇的方法,这是首个利用工程酵母直接发酵稻草中的木糖来生产 1,2,4-丁三醇的方法。该团队成功克服了两个瓶颈,最大限度地提高了 1,2,4-丁三醇的产量。

1,2,4-丁三醇是由微生物通过细胞内的 5 阶段反应过程产生的。然而,在反应的步骤 1、3 和 4 中,没有天然酶在酵母中提供催化作用。利用基因工程改造在酵母中添加所需的酶,以实现 1,2,4-丁三醇的产生。然而,第一次试验仅产生 0.02g/L 的 1,2,4-丁三醇。反应瓶颈是阶段 3 和阶段 4 的催化活性不足。

阶段 3 的木糖酸脱水酶结构中存在铁硫簇,而酵母

细胞内天然铁硫簇的量不足。利用代谢工程进一步遗传修饰酵母以增加其铁代谢,这使木糖酸脱水酶催化活性提高约 6 倍。此外,通过使用源自乳酸乳球菌的酮酸脱羧酶来克服第 4 阶段瓶颈。最终,该方法成功地产生 1.7g/L 的 1,2,4-丁三醇。此外,利用发酵稻草水解产生的木糖溶液产生了 1.1g/L 的 1,2,4-丁三醇。

该研究表明,使用类似方法生产其他需要铁硫蛋白的化学品是可能的。通过进一步研究优化本研究中的代谢途径将允许从木质纤维素生物质中产生更多的有用的化合物。这有望减少未来对有限石油资源和污染生产方法的依赖。

(新型)